

18 MAR 2004

PCT/JP03/16577

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.02.04

Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2002-383675
[ST. 10/C]: [JP2002-383675]

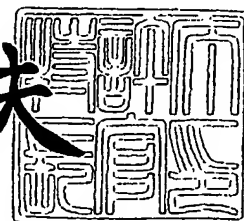
出願人
Applicant(s): 松本油脂製薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 MYS02P14
【提出日】 平成14年12月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29C 44/00
【発明の名称】 発泡成形物
【請求項の数】 7
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式
 会社内
 【氏名】 徳村 幸子
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式
 会社内
 【氏名】 北野 健一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式
 会社内
 【氏名】 増田 俊明
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式
 会社内
 【氏名】 三木 勝志
【特許出願人】
 【識別番号】 000188951
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
 【氏名又は名称】 松本油脂製薬株式会社
 【代表者】 木村 直樹

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発泡成形物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴムや熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂中の少なくとも1種に熱膨張性マイクロカプセルを含有させ、次いで該樹脂組成物を加熱膨潤することにより独立気泡を導入する発泡成形体の製造方法において、前記熱膨張性マイクロカプセルが、主成分がニトリル系モノマーおよびカルボキシル基を有するモノマーより構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであることを特徴とした発泡成形物の製造方法。

【請求項2】 熱膨張性マイクロカプセルがニトリル系モノマー15～80重量%、カルボキシル基を有するモノマー5～70重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであることを特徴とする、請求項1に記載の発泡成形物の製造方法。

【請求項3】 熱膨張性マイクロカプセルがニトリル系モノマー15～80重量%、カルボキシル基を有するモノマー5～70重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%、側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1～20重量%含有してなるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであることを特徴とする請求項2に記載の発泡成形物の製造方法。

【請求項4】 熱膨張性マイクロカプセルの外殻を構成しているポリマーのガラス転移温度(T_g)が130℃以上であることを特徴とする請求項1～3に記載の発泡成形物の製造方法。

【請求項5】 熱膨張性マイクロカプセルの膨張開始温度が約130℃から約250℃の範囲内にあることを特徴とする、請求項1～4に記載の発泡成形物の製造方法。

【請求項6】 熱膨張性マイクロカプセルの最大膨張温度が約180℃以上であることを特徴とする請求項1～5に記載の発泡成形物の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6に記載の方法により得られた発泡成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴムやポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、スチレンブロックコポリマー（SBC）といった熱可塑性樹脂や、更にはエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラ、および熱硬化性樹脂といった樹脂中に、熱を加えることにより膨張する熱膨張性微小球を含有することにより、独立気泡を導入し、軽量化、断熱性等の様々な機能を持たせる発泡成形体の製造方法およびその方法により得られた発泡成形物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ゴムや樹脂の発泡成形物を得る方法として、熱を加えることにより分解し、ガスを発生する化学発泡剤が多く用いられている。また、機械的に熔融樹脂中に二酸化炭素または炭化水素等の気体を送り込むことにより発泡させる機械発泡法も提案されている。

しかしながら、化学発泡剤を用いた方法によって得られた発泡成形体は、導入された気泡径が均一ではなく、製泡も困難であり、また発生ガスが樹脂中より抜け出してしまうなどの問題をかかえており、薄物や複雑形状発泡成形物を得るには困難であった。

また、機械発泡法により微細な気泡の導入等の検討が行われているが、制御が難しく、また専用の機械が必要であるため、コスト高となってしまう。

そこで、ゴムや樹脂中に、熱を加えることにより膨張する熱膨張性微小球を混合し、成形時の温度により熱膨張性微小球が膨張することにより、ゴムや樹脂中に均一な独立気泡を導入する方法が提案されてきた。

例えば、特開昭59-1541には、発泡剤を内包した熱可塑性中空樹脂を配合した発泡ゴム組成物が、特開昭59-138420には、ゴム・プラスチックにマイクロカプセル状発泡剤を混合し、加熱して発泡させ、発泡体を得る方法が、また、特開平10-152575には、熱可塑性樹脂に熱膨張性マイクロカプセルを混合し、混練熔融熱により熱膨張性マイクロカプセルを膨張させて押出成形または射出成形により発泡成形体を得る方法が記載されている。しかし、記載の方法に従い発泡ゴムおよび熱可塑性樹脂の発泡成形物を製造した場合、膨張の収

縮が発生し、十分な軽量化を行うことは不可能である。

また、特開2002-226620には、液体発泡剤を内包し、80重量%以上のニトリル含有モノマーを含むエチレン性不飽和モノマーからのホモポリマーまたはコポリマーよりなる熱可塑性ポリマー外殻を有する熱膨張性微小球を用いた、軽量成形物の製造方法が記載されている。

しかし、上記方法による製造方法においても、幅広い温度域において、安定的に十分な発泡性を有する軽量成形物を得ることは困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、我々は鋭意検討を行った結果、耐熱性を有し、幅広い温度域、さらには高温領域においても十分な発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルをゴムや樹脂中に配合し、発泡させることにより、従来よりもより安定的に、高発泡で、色目においても従来よりも更に変色の少ない発泡成形物を得ることが可能であることを発見した。

また、本発明による発泡成形物の製造方法では、熱可塑性樹脂であるPE, PP, PS, SBC, 熱可塑性エラストマーだけではなく、従来技術では困難であった高融点のエンジニアリングプラスチックや熱硬化性樹脂への応用をも可能とした。

【0004】

【課題を解決するための手段】

ゴムや熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂中に、熱を加えることにより膨張する熱膨張性微小球を含有することにより、独立気泡を導入し、軽量化、断熱性等の様々な機能を持たせる発泡成形体の製造方法において、前記熱膨張性微小球が、主成分がニトリル系モノマー、および、カルボキシル基を有するモノマーより構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであることを特徴とした発泡成形物の製造方法に関する。

【0005】好ましくは、ニトリル系モノマー15～80重量%、カルボキシル基を有するモノマー5～70重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであり、更に好ましくは、アミド基を有す

るモノマー0.1~20重量%、側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1~20重量%を含有してなるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセル、であることを特徴とした発泡成形物の製造方法に関する。

【0006】本発明に用いられる熱膨張性マイクロカプセルの外殻を構成しているポリマーのガラス転移温度(T_g)は130℃以上であることが望ましい。

ポリマーの T_g は、構成モノマーの各ホモポリマーの T_g より計算上求めることができる。また示差走査熱量測定(DSC)等により測定することも可能である。

。

【0007】本発明に用いられる熱膨張性マイクロカプセルは膨張開始温度が約130℃から約250℃の範囲内にあり、また最大膨張温度が約180℃以上であることが望ましい。

熱膨張性マイクロカプセルは配合されるゴムや樹脂の成形温度により、適時選択される。熱膨張性マイクロカプセルの最大膨張温度が成形温度よりも高い熱膨張性マイクロカプセルを選択することが望ましい。

【0008】本発明に用いられる熱膨張性マイクロカプセルは、前記ポリマー外殻を有していること以外は、従来既知の方法により製造できる。

すなわち、水系における分散安定剤として、シリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機微粒子が用いられ、その他に、分散安定補助剤としてジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、各種乳化剤などが用いられ、懸濁重合により製造することができる。

。

【0009】本ポリマー外殻に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルが特に好ましい。ニトリル系モノマーの使用量が15重量%未満ではガスバリアー性に劣り、十分な発泡性が得られない。

【0010】カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、

メタクリル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸またはナトリウム塩、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびそれらの混合物が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの使用量により、得られた熱膨張性マイクロカプセルの最大膨張温度が調整される。カルボキシル基を有するモノマーの使用量が5重量%未満では十分な耐熱性が得られない。

【0011】アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。

【0012】側鎖に環状構造物を有するモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。

【0013】また、本ポリマー外殻に2以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）を、必要に応じて、添加することも可能である。例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1, 3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート等があげられるが、これらに限定されるものではない。使用量としては0~1重量%が好ましい。

【0014】熱膨張性マイクロカプセル内に包含される発泡剤は壁材の軟化点以下でガス状になる物質であり、公知の物が使用される。例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、石油エーテル等の低沸点液体などが挙げられる。カプセルを発泡させたい温度域により随時選択される。

好ましくは、沸点が20℃以上のものが使用され、上記発泡剤を単独、もしくは

2種類以上を混合して使用される。

【0015】前記熱膨張性マイクロカプセルの平均粒径としては、約1～500 μm 、好ましくは約3～100 μm 、さらに好ましくは5～50 μm である。平均粒径が小さすぎると十分な発泡を得ることが困難であり、また大きすぎると導入される気泡径が大きくなり発泡成形物の強度が低下する。

用途により、適時好ましい粒径が選択される。

【0016】発泡成形物を製造するに際し、前記熱膨張性マイクロカプセルは、ゴムおよび樹脂に対し、0.1～20重量%添加される。好ましくは0.5～12重量%、特に好ましくは1～6重量%である。

目的とする成形物により添加量を調整することが望ましい。

例えば、熱膨張性マイクロカプセルを添加して射出成形物を得る場合、前記熱膨張性マイクロカプセルを少量添加することにより、成形物の表面性、ひけ防止などに効果があり、一方、添加量を多くすると、高発泡の発泡成形物を得ることができる。

【0017】前記熱膨張性マイクロカプセルは粉体の状態で、ゴムおよび樹脂中に混合されてもよく、また、熱可塑性樹脂によりマスターバッチ化された状態で樹脂中に混合されてもよい。

マスターバッチ化に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン類やそのコポリマーなどが挙げられる。例えば、エチレンビニルアセテート、エチルブチルアクリレート、エチルメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブロックコポリマー、熱可塑性エラストマー、などが挙げられる。

【0018】発泡成形物の成形方法としては、カレンダー加工、押出し成形、ブロー成形、射出成形など、従来既知の方法により製造できる。

【0019】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明について詳細に説明する。

【0020】実施例1

2軸ロールにてゴムシートを作成、加熱を行い、発泡ゴムシートを得た。

熱膨張性マイクロカプセルー1（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル－メタク

リロニトリル-メタクリル酸、平均粒径約 $30\ \mu\text{m}$ 、膨張開始温度約 160°C 、最大膨張温度約 210°C) 2重量%をプロセスオイル 2重量%で湿化させ、スチレン-ブタジエンスチレンブロックコポリマー (SBS) 96重量%と混合、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ で2軸ロールにて混練、ゴムシートを作成、ヒートプレスにて $170^\circ\text{C}\times 10$ 分で加熱、発泡ゴムシートを作成した。結果を表1に示す。

【0021】比較例1

熱膨張性マイクロカプセル1の代わりに、熱膨張性マイクロカプセル2 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル、平均粒径約 $30\ \mu\text{m}$ 、膨張開始温度約 120°C 、最大膨張温度約 170°C) を用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0022】

表1

	ゴムシート状態 (*1)	ゴムシート 表面性 (*2)	発泡ゴムシート 比重 (g/cm^3)
実施例1	発泡なし	良好	0.45
比較例1	発泡あり	不良	0.60

*1: 混練後の未発泡ゴムシート断面を電子顕微鏡 (SEM) にて観察。

熱膨張性マイクロカプセルの発泡の有無を確認。

*2: ゴムシート表面粗さを目視にて観察。

【0023】本発明による発泡ゴムシートの作成によると、外殻ポリマーの T_g が 130°C 以上である熱膨張性マイクロカプセルを用いていることにより、混練時の発熱による熱膨張性マイクロカプセルの発泡が見られず、ゴムシート表面性が良好であり、またヒートプレスによる加熱発泡時には熱膨張性マイクロカプセルが有効に働くことにより、より低比重の軽量化できた発泡ゴムシートを得ることができた。

【0024】実施例2

型締力約 80トン、スクリー径 32mm を有する射出成形機を用いて、射出圧力約 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ で射出成形を行った。

ポリプロピレン (密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、メルトフローレート $14\text{g}/10$ 分、

230℃) 99重量%、熱膨張性マイクロカプセル-3 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル-メタクリル酸-メタクリルアミド-スチレン、平均粒径約20 μ m、膨張開始温度約190℃、最大膨張温度約230℃) 3重量%を混合し、190~250℃にて射出、直径98mm×3mmの円盤状の成形物を得た。結果を表2に示す。

【0025】実施例3

熱膨張性マイクロカプセル-3の代わりに、熱膨張性マイクロカプセル-4 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル-メタクリル酸-メタクリルアミド-スチレン、平均粒径約20 μ m、膨張開始温度約190℃、最大膨張温度約270℃) を用いた以外は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0026】比較例2

熱膨張性マイクロカプセル-3の代わりに、熱膨張性マイクロカプセル-2 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル、平均粒径約30 μ m、膨張開始温度約120℃、最大膨張温度約170℃) を用いた以外は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0027】実施例4

ポリプロピレン99重量%、熱膨張性マイクロカプセル-3 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル-メタクリル酸、平均粒径約20 μ m、膨張開始温度約180℃、最大膨張温度約230℃) 1重量%を混合し、210℃にて射出、他は実施例2と同様に行った。結果を表3に示す。

【0028】実施例5

ポリプロピレン95重量%、熱膨張性マイクロカプセル-3 (外殻ポリマー組成; アクリロニトリル-メタクリロニトリル-メタクリル酸、平均粒径約20 μ m、膨張開始温度約180℃、最大膨張温度約230℃) 5重量%とした以外は実施例4と同様に行った。結果を表3に示す。

【0029】

表 2

	射出温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例 2 (PP+カプセル 3)	190	0.71	21
	210	0.66	27
	230	0.67	26
	250	0.69	23
実施例 3 (PP+カプセル 4)	190	0.71	21
	210	0.66	27
	230	0.63	30
	250	0.61	32
比較例 2 (PP+カプセル 2)	190	0.72	20
	210	0.81	10
	230	0.84	7
	250	0.87	3

【0030】

表 3

	射出温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例 2 (PP+カプセル 3 3%)	210	0.66	27
実施例 4 (PP+カプセル 3 1%)	210	0.76	16
実施例 5 (PP+カプセル 3 5%)	210	0.58	36

【0031】表2より、本発明による発泡成形物は、幅広い温度域において、良好な発泡性を示していることがわかる。

つまり、本発明による発泡成形物の製造方法においては、安定的に、高発泡な発泡成形物を得ることが可能である。

更には、比較例の熱膨張性マイクロカプセルによる発泡成形物は、高温領域においては、膨張の収縮によると思われる軽量化率の低下が見られ、同時に変色も見

られた。

一方、本発明による発泡成形物は、高温領域においても、良好な発泡性を示し、変色もわずかであった。

【0032】また、表3より、添加量の変化により軽量化率の調整が可能であるということも示している。

【0033】実施例6

押出し成形にてフィルムシートの作成を行った。

ポリエチレン（密度0.91 g/cm³、メルトフローレート32 g/10分、190℃）96重量%、熱膨張性マイクロカプセルー5（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル－メタクリロニトリル－メタクリル酸－メタクリルアミドースチレン、平均粒径約15 μm、膨張開始温度約180℃、最大膨張温度約225℃）3重量%、オイル1重量%を混合し、Tダイの温度を200～220℃に調整し、発泡フィルムシートを得た。結果を表4に示す。

【0034】比較例3

熱膨張性マイクロカプセルー5の代わりに、熱膨張性マイクロカプセルー6（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル－メタクリロニトリル－メチルメタクリレート、平均粒径約18 μm、膨張開始温度約145℃、最大膨張温度約155℃）を用いた以外は実施例6と同様に行った。結果を表4に示す。

【0035】

表4

	Tダイ温度 (℃)	発泡倍率 (倍)	シート厚 (mm)	色度 (b 値) (*3)
実施例6	200	1.28	0.45	0.02
	210	1.44	0.50	0.04
	220	1.87	0.52	0.05
比較例3	200	1.00	0.33	0.57
	210	1.00	0.32	0.60
	220	1.00	0.32	0.61

*3：分光色彩計CLR-7100F（（株）島津製作所製）にてLab色立体法により測定。b値（黄色の着色度合いを示す。値が大きいほど濃い黄色を呈す

る。)

【0035】本発明による製造方法により、軽量発泡フィルムシートを得ることができた。また、得られたフィルムシートは白色を呈し、変色は見られなかった。一方、比較例によるフィルムシートは、熱膨張性マイクロカプセルが成形温度で収縮したものと考えられ、発泡が見られず着色したのみであった。

【0036】

【発明の効果】

本発明による発泡成形物の製造方法によれば、主成分がニトリル系モノマー、および、カルボキシル基を有するモノマーより構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルを用いて、発泡成形物を得ることにより、幅広い温度域において十分な発泡性を有し、軽量化率の高い、高発泡な発泡成形物を得ることができる。

また、変色が少ないことより、様々な用途への利用が可能となる。

さらに、高温領域においても十分な発泡性を示すことより、ゴムやPE, PP, PS, SBCといった熱可塑性樹脂に限らず、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラ、および熱硬化性樹脂の発泡成形物の製造も可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐熱性を有し、幅広い温度域、さらには高温領域においても十分な発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルをゴムや樹脂中に配合し、発泡させることにより、従来よりもより安定的に、高発泡で、色目においても従来よりも更に変色の少ない発泡成形物を提供する。

【解決手段】ゴムや熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂中に、熱を加えることにより膨張する熱膨張性微小球を含有することにより、独立気泡を導入し、軽量化、断熱性等の様々な機能を持たせる発泡成形体の製造方法において、前記熱膨張性微小球が、主成分がニトリル系モノマー、および、カルボキシル基を有するモノマーより構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルであることを特徴とした発泡成形物の製造方法に関する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 8 3 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 8 9 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号

氏 名

松本油脂製薬株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.